Ueber die Einwirkung von Brom
auf
Aethyl- und Phenylsenföl.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
GENEHMIGT
UND
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN
am 13. August 1894
VON

Gregor Bachrach
aus Kowno (Russland).

OPPONENTEN:

Hr. Dd. med. Max Schless.
- Dr. phil. Charles Fauvet.
- Albert Fleck, pract. Arzt.

BERLIN.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).
Linienstr. 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0085

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Theoretischer Theil.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylsenföl hat Sell[1]) im Jahre 1873 ein unbeständiges Chlorproduct erhalten, welches bei der Zerlegung mit Natronlauge in einen Körper von der Zusammensetzung

$$(C_2H_5NCS)_2O$$

überging. Als er später zusammen mit Proskauer[2]), im Anschluss an diesen Versuch, Brom auf Phenylsenföl reagiren liess, gewann er ein Bromadditionsproduct von der Zusammensetzung

$$(C_6H_5NCS)_2SBr_2,$$

aus dem die Verbindung

$$(C_6H_5NCS)_2S$$

isolirt wurde. Der letztere Körper ist später von Freund und Wolff[3]) durch Digeriren von Diphenylsulfoharnstoff mit Thiophosgen und dann von Gattermann[4]) durch Behandeln von Senföl mit Aluminiumchlorid dargestellt worden.

Da weder die Constitution der oben erwähnten Verbindungen, noch der Verlauf der Reaction zwischen Halogen und Senföl genügend aufgeklärt ist, so habe ich auf Veran-

[1]) Ber. VI. 323.
[2]) Ber. IX. 1262.
[3]) Ber. XXV. 1456.
[4]) Ber. XXV. 3526.

lassung des Herrn Privatdocenten Dr. Martin Freund einige weitere Versuche angestellt. Es hat sich dabei zunächst ergeben, dass aus Aethylsenföl und Brom, ausser der Verbindung

$$(C_2H_5NCS)_2O$$

noch der Körper

$$(C_2H_5NCS)_2S$$

entsteht, während andererseits in der Phenylreihe neben dem Körper

$$(C_6H_5NCS)_2S$$

eine Substanz von der Zusammensetzung

$$(C_6H_5NCS)_2O$$

sich bildet. Ein Unterschied, wie er aus den Sell'schen Versuchen hervorzugehen scheint, besteht also zwischen aliphatischen und aromatischen Senfölen bei dieser Reaction nicht. Lässt man Aethylsenföl und trockenes Brom, beide verdünnt mit einem indifferenten wasser- und alkoholfreien Lösungsmittel, auf einander reagiren, so bildet sich ein sehr unbeständiges Additionsproduct, welches bei der Zerlegung mit Soda ein Gemisch der Verbindungen

$$(C_2H_5NCS)_2O$$

$$(C_2H_5NCS)_2S$$

liefert. Lässt man die Reaction aber in Gegenwart von etwas wässerigem Alkohol vor sich gehen, so entsteht ein ziemlich beständiges Bromadditionsproduct von der Zusammensetzung

$$(C_2H_5NCS)_2OBr_3,$$

welches mit Soda nur den Körper

$$(C_2H_5NCS)_2O$$

in reinem Zustande liefert. Ein Weg zur ausschliesslichen Darstellung des Körpers $(C_2H_5NCS)_2O$ wäre damit gegeben.

Die Versuche, die geschwefelte Verbindung $(C_2H_5NCS)_2S$ *) aus Aethylsenföl frei vom Oxykörper $(C_2H_5NCS)_2O$ *) zu gewinnen, wurden verlassen, als bald ein bequemer Weg für die Reindarstellung desselben aus Aethyldithiocarbaminsäure gefunden wurde.

Ein Fingerzeig in dieser Richtung fand sich in der Arbeit von Freund und Wolff[1]) vor, die das Entstehen des Körpers

$$(C_6H_5NCS)_2S$$

aus Diphenylsulfoharnstoff auf die intermediäre Bildung von Phenyldithiocarbaminsäure zurückführten.

Um diese Ansicht experimentell zu prüfen, stellte ich mir äthyldithiocarbaminsaures Aethylamin dar und liess auf die wässerige Lösung desselben Bromwasser einwirken. Es entstand dabei eine Verbindung von der Rohformel

$$(C_3H_6NS_2)_2,$$

die in Chloroform gelöst und mit Brom versetzt ein Bromadditionsproduct

$$(C_2H_5NCS)_2SBr_3$$

abschied, welches mit Soda glatt die Aethylschwefelbase

$$(C_2H_5NCS)_2S$$

liefert. Wie schon der blosse Vergleich der Formeln lehrt, beruht der Uebergang des Zwischenproducts

$$(C_3H_6NS_2)_2$$

in die Aethylschwefelbase auf einer einfachen Schwefelwasserstoffabspaltung; bevor also die Constitution der Aethyl-

*) Der Kürze halber werde ich die Verbindungen

$(C_2H_5NCS)_2O$

$(C_2H_5NCS)_2S$,

die beide basischen Charakter besitzen, als Aethyloxybase und Aethylschwefelbase bezeichnen.

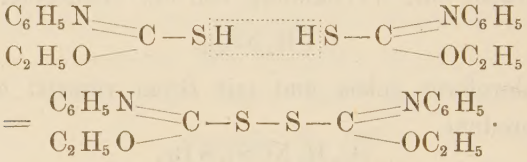
[1]) Ber. XXV. 1456.

schwefelbase festgestellt werden konnte, musste der Frage nach der Constitution des Zwischenproducts näher getreten werden. Die Constitution des letzteren ergiebt sich aber aus seiner Bildungsweise.

Die Aethyldithiocarbaminsäure enthält eine HS-Gruppe, und es ist eine Reaction von fast allgemeiner Bedeutung, dass Körper mit solcher Gruppe bei der Oxydation unter Verkettung der Schwefelatome in entsprechende Disulfide übergehen.

Ich beschränke mich, nur auf einige Körper hinzuweisen, welche in ihrer chemischen Natur der Aethyldithiocarbaminsäure verwandt sind.

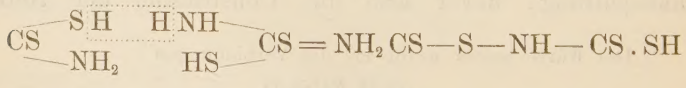
Die Oxydation des Phenylsulfurethans mit Jod[1]) und Kaliumferricyanid[2]) führte zum Phenylsulfurethansulfür



Die Dithiocarbaminsäure liefert bei der Oxydation mit Jod[3]) und Eisenchlorid[4]) Thiuramdisulfid, welchem allerseits die Formel

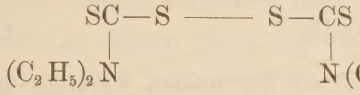
$$NH_2\,CS-S-S-CS\,NH_2$$

zugeschrieben wird. Wenn nun für die letztere Verbindung der Einwand erhoben werden könnte, dass zwei Molecüle Dithiocarbaminsäure etwa in folgender Weise

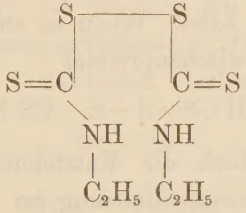


[1]) Liebermann, Ann. Pharm. 207, 159.
[2]) Jacobson, Ber. XIX. 1811.
[3]) Debus, Ann. 73, 27.
[4]) Hlasewitz u. Kachler, Ann. 48, 94 und 166, 141.

zusammentreten, so ist diese Annahme für das Product ausgeschlossen, welches Grodzki[1]) bei der Oxydation der Diäthyldithiocarbaminsäure erhalten hat, wo der oxydationsfähige Wasserstoff nur an dem Schwefel sitzt. Dieses Product besitzt die Formel

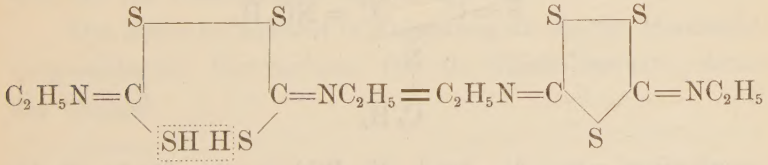


und ist von Grodzki gewonnen worden durch Einwirkung von Jod auf diäthyldithiocarbaminsaures Diäthylamin. Man kann daher mit Sicherheit annehmen, dass die Reaction zwischen Brom und äthyldithiocarbaminraurem Aethylamin in derselben Weise sich abspielt und dass auch hier eine Verkettung der Schwefelatome stattfindet, wofür auch die neutralen Eigenschaften der Verbindung sprechen. Ist also die Constitutionsformel für das Zwischenproduct $(C_3H_6NS_2)_2$



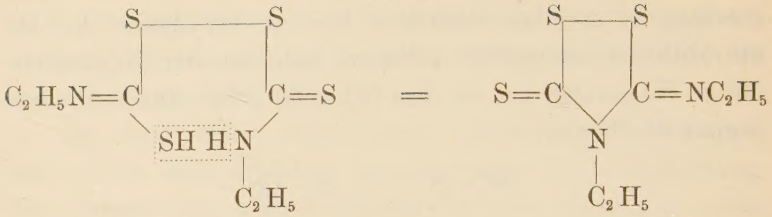
so kann sich eine Schwefelwasserstoffabspaltung, die ja zu der Aethylschwefelbase führt, nur auf zwei verschiedene Weisen vollziehen:

(I)



[1]) Ber. XIV. 2756.

(II)



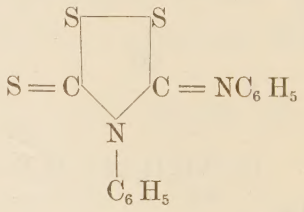
Die Frage, welcher der beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, ist zu Gunsten der Formel II durch das Verhalten der Aethylschwefelbase bei der Reduction entschieden worden; die hierbei beobachtete Bildung von Diäthylsulfoharnstoff ist bei Zugrundelegung der Formel I nicht zu erklären. Was die Constitution der Verbindung

$$(C_6H_5NCS)_2S$$

anlangt, so möchte ich bemerken, dass ich dieselbe glatt durch Einwirkung von Brom auf phenyldithiocarbaminsaures Ammonium erhalten habe. Wenn es auch hier nicht gelang, das entsprechende Zwischenproduct

$$C_6H_5NH\,CS—S—S—CS\,NH\,C_6H_5$$

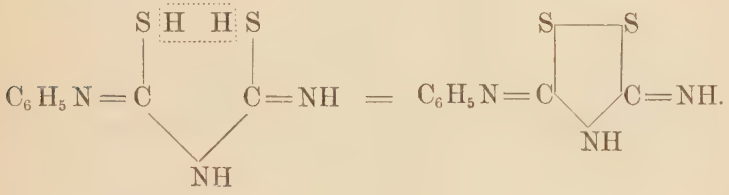
zu isoliren, so ist doch die Entstehungsweise des Körpers und seine grosse Uebereinstimmung im chemischen Verhalten mit der Aethylschwefelbase eine derartige, dass man demselben die Constitution



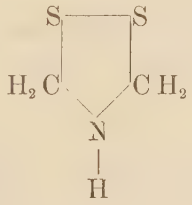
zuschreiben muss, die durch die Bildung von Diphenylsulfoharnstoff bei der Reduction bestätigt wird.

Während in der Methylreihe, wie Herr Asbrand gefunden hat, die geschwefelte Verbindung $(CH_3NCS)_2S$ sich in ein Isomeres überführen lässt, welches in das ursprüngliche Product zurückverwandelt werden kann, ist es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen, weder in der Aethyl- noch in der Phenylreihe eine ähnliche Umwandlung zu bewerkstelligen.

Ich möchte an dieser Stelle auf eine Verbindung hinweisen, welche Fromm[1]) vor Kurzem durch Oxydation von Phenyldithiobiuret mit Jod erhalten hat:



Diese Substanz, die von ihm Thiuret benannt worden ist, lässt sich ebenso, wie die von mir erhaltenen Schwefelverbindungen, auf eine gemeinsame Muttersubstanz zurückführen, die folgende Constitution besitzen würde:



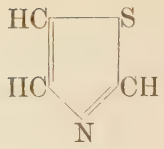
und die ich Dithiazolidin nennen möchte.

Der Name ist gewählt in Anlehnung an die von Hantzsch[2]) vorgeschlagene Nomenclatur für die Thiazolderivate, denen das Thiazol

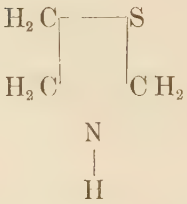
---

[1]) Ann. 275, 20.

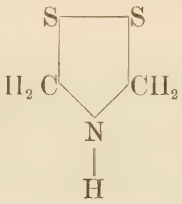
[2]) Ann. 250, 273, 257; 249, 1, 7, 31 etc.



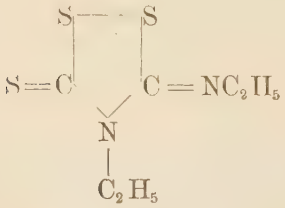
zu Grunde liegt. Das reducirte Thiazol würde dann die Formel haben:

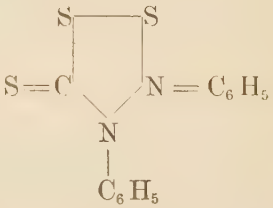


und nach Hantzsch Thiazolidin heissen, während dem Körper



der Name Dithiazolidin beigelegt werden muss. Die beiden hier erörterten Verbindungen





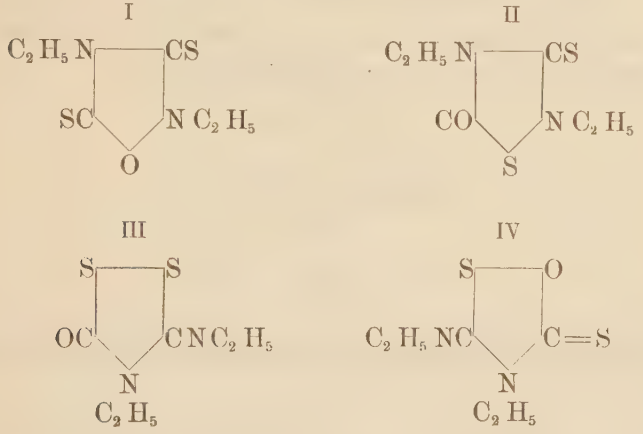
würden nach dieser Nomenclatur als N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidin und N-Phenylphenylimidosulfodithiazolidin benannt werden müssen, während dem Fromm'schen Thiuret alsdann der Name Phenylimidoimidodithiazolidin zukäme.

In Betreff der beiden Oxykörper

$$(C_2H_5NCS)_2O$$

$$(C_6H_5NCS)_2O$$

ist zunächst zu bemerken, dass die Reduction mit Schwefelammonium glatter als bei den geschwefelten Verbindungen zu Diäthyl- resp. Diphenylsulfoharnstoff führt. Danach wären folgende 4 Constitutionsformeln zu discutiren:



Analoge Formeln lassen sich für die Phenylverbindung aufstellen.

Ich möchte mich für die Formel IV entscheiden, trotzdem sich keine positiven Beweise für dieselbe beibringen lassen. Die beiden Oxykörper zeigen in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine so überraschende Analogie mit den entsprechenden geschwefelten Verbindungen, dass man in ihnen eine analoge Atomgruppirung voraussetzen muss; die Formeln I und II wären dann zu verwerfen. Der Formel IV muss aber vor der Formel III der Vorzug gegeben werden, weil die grössere Unbeständigkeit der Oxykörper gegen Alkalien eine labilere Bindungsform als S — S

bedingt. Acceptirt man die Formel IV, so wären nach der aufgestellten Nomenclatur die beiden Oxykörper als:

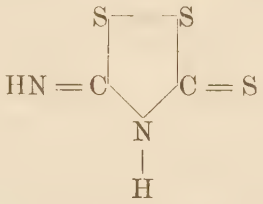
N-Aethyläthylimidosulfothioxazolidin
N-Phenylphenylimidosulfothioxazolidin

zu bezeichnen.

Zuletzt möchte ich noch erwähnen, dass alle Versuche, durch eine Schwefelwasserstoffabspaltung vom Thiuramdisulfid

$$NH_2\,CS - S - S - CS\,NH_2$$

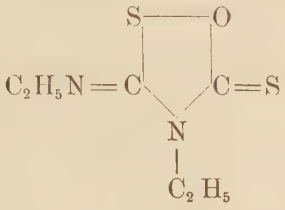
zu der Muttersubstanz der hier beschriebenen geschwefelten Verbindungen, dem Imidosulfodithiazolidin,



zu gelangen, leider nicht den erwünschten Erfolg gehabt haben.

Experimenteller Theil.

N-Aethyläthylimidosulfothioxazolidin.



Bromadditionsproduct.

Wie schon im theoretischen Theil erwähnt worden ist, entstehen bei der Einwirkung von Brom auf Aethylsenföl, je nach den Bedingungen, verschiedene Producte. Beim Beginn dieser Untersuchung habe ich, nach der Sell'schen Vorschrift, zur Darstellung des Bromadditionsproductes käufliches Chloroform und über Schwefelsäure getrocknetes Brom angewandt. Das so gewonnene Product, welchem in geringer Menge noch eine andere Substanz beigemengt war, enthielt Sauerstoff; erst nach längerer Zeit wurde erkannt, dass derselbe vom Alkohol- resp. Wassergehalt des käuflichen Chloroforms herrührt. Setzt man von vornherein etwas wasserhaltiges Chloroform hinzu, so gewinnt man das Bromadditionsproduct der Aethyloxybase in reinerem Zustande und in reichlicherer Ausbeute. Ich habe gewöhnlich nach folgender Vorschrift gearbeitet. 10 g Aethylsenföl mit 50 g käuflichem Chloroform und 5 ccm 96% Alkohols verdünnt und mit einer

Auflösung von 30 g Brom in Chloroform (1 : 1) unter Kühlung versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich in reichlicher Menge orangerothe Krystalle ab, die bald breiartig erstarren. Die Reaction verläuft ziemlich heftig unter starkem Erwärmen und Entwickeln von Dämpfen von Bromwasserstoffsäure. Um die Krystalle, die schwach nach Isonitril riechen, von dem ihnen anhaftenden Brom zu befreien, wurden sie nach Absaugen mit Chloroform, in dem sie unlöslich sind, ausgekocht und auf Thon gestrichen.

Den Körper aus einem der üblichen Lösungsmittel umzukrystallisiren, ist nicht gelungen. Entweder ist er in denselben (wie in Benzol, Ligroin, Chloroform, Aether, Toluol) unlöslich, oder wird von ihnen zersetzt, wie von Wasser, Alkohol, Eisessig, Anilin, Aceton.

Dagegen gelang es, den Körper in prächtigen, orangerothen, sechsseitigen Prismen aus Nitrobenzol herauszukrystallisiren. Die aus Nitrobenzol herauskommenden Krystalle werden zur Entfernung des letzteren mit Chloroform ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Gewöhnlich tritt bei andauerndem Kochen mit Nitrobenzol partielle Zersetzung ein, unter Bildung einer anderen Substanz, die ihrerseits auch in Nitrobenzol, aber bedeutend leichter, löslich ist. Ich verfuhr deshalb zur Herstellung von Analysensubstanz so, dass ich viel Lösungsmittel gebrauchte und die zuerst herauskommenden Krystalle herausfischte. Das Bromproduct schmilzt glatt unter Zersetzung bei 180—181°. Die Analyse ergab Werthe, die auf die Formel

$$(C_2 H_5 NCS)_2 O Br_3$$

stimmen.

I. 0,1852 g Substanz gaben 0,1156 g Kohlensäure
0,1852 - - - 0,0462 - Wasser
II. 0,3009 - - - 18,2 ccm Stickstoff b. 20° und 759 mm B.

III. 0,3250 g Substanz gaben 0,3596 g Baryumsulfat
IV. 0,2066 - - - 0,2724 - Bromsilber
IVa. 0,1912 - - - 0,2498 - -

Berechnet für $C_6H_{10}N_2S_2OBr_3$:		Gefunden: I	II	III	IV	IVa
C	16,74%	17,00	—	—	—	—
H	2,32 -	2,70	—	—	—	—
N	6,51 -	—	6,90	—	—	—
S	14,88 -	—	—	15,20	—	—
Br	55,80 -	—	—	—	56,00	55,59%

Verhalten des Bromadditionsproductes.

Das Bromadditionsproduct giebt schon bei längerem Stehen an der Luft sein Brom ab und wird von Alkohol, Wasser und Aceton äusserst leicht angegriffen. Kocht man es mit absolutem oder verdünntem Alkohol, so tritt unter lebhaftem Entwickeln von Bromwasserstoffsäuredämpfen Lösung ein. Die rothe Farbe derselben wird bei längerem Kochen am Rückflusskühler immer blasser, und beim Erkalten krystallisirt aus der hellgelben, alkoholischen Lösung das schwach gelbgefärbte Bromhydrat der Aethyloxybase. Gegen Wasser verhält sich das Bromadditionsproduct im grossen Ganzen, wie gegen Alkohol: Entwickelung von Bromwasserstoffsäuredämpfen und Bildung von Bromhydrat; nur erscheint die wässerige Lösung immer trübe von einem in der Flüssigkeit suspendirten Oel; das letztere ist nichts anderes, wie die durch Dissociation des Bromhydrats gebildete Aethyloxybase. Dasselbe Bromhydrat bildet sich auch, wenn man das Bromadditionsproduct gelinde auf dem Wasserbade mit Aceton erwärmt. Die Reaction tritt mit grosser Energie ein; die rothe Farbe des Bromproducts schlägt ganz plötzlich durch die ganze Masse in das matte Gelb des bromwasserstoffsauren Salzes um, und es entsteht dabei ein die Augen furchtbar

angreifendes Bromsubstitutionsproduct des Aceton. Aehnliche Wirkung bringt Paraldehyd hervor. Auch Schwefeldioxyd entzieht dem Bromkörper das Brom unter Bildung von Bromhydrat. Setzt man zu den Krystallen des Bromadditionsproducts Alkali hinzu, so scheidet sich die Aethyloxybase als Oel ab. Suspendirt man das Bromadditionsproduct in Ligroin und leitet dann trockenes Ammoniakgas ein, so tritt sofortige Bildung von Bromammonium ein, welches als weisses Pulver ausfällt. Erwärmt man das Bromproduct mit Schwefelammonium, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Bromammonium, Schwefel und Diäthylsulfoharnstoff.

Bromhydrat des N-Aethyläthylimidosulfothioxazolidins.

Wie oben erwähnt, bildet sich beim Zersetzen des Bromadditionsproductes mit Alkohol, Wasser, Schwefeldioxyd etc. immer das Bromhydrat. Man gewinnt es am besten durch Kochen des Bromproducts mit Alkohol, mehrmaliges Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, aus dem es in Form von feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 202° herauskommt. Das Salz wird durch Erwärmen mit Wasser in Base und Bromwasserstoffsäure zerlegt. Beim Uebergiessen der Krystalle des Bromhydrats mit Sodalösung wird die Base sofort als Oel abgeschieden. Auch durch directes Kochen der Aethyloxybase mit conc. Bromwasserstoffsäure kann das Salz erhalten werden.

Die Analysen führten zur Formel

$$(C_2H_5NCS)_2O \,.\, HBr.$$

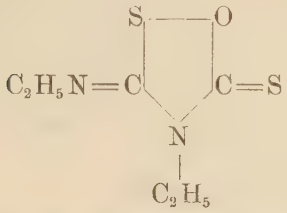
I. 0,2044 g Substanz gaben 0,1958 g Kohlensäure.
- - - 0,0729 - Wasser.

II. 0,2901 - - - 25 ccm Stickstoff bei 18° und 757 mm Bar.

III. 0,3300 g Substanz gaben 0,5800 g Baryumsulfat.
IV. 0,2288 - - - 0,1584 - Bromsilber.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2S_2OBr$:		Gefunden: I	II	III	IV	
C	26,52 %	26,13	—	—	—	%
H	4,05 -	4,00	—	—	—	-
N	10,30 -	—	9,95	—	—	-
S	23,62 -	—	24,06	—	—	-
Br	29,52 -	—	—	—	29,43	-

N-Aethyläthylimidosulfthioxazolidin.



Diese Verbindung ist zuerst von Sell und Proskauer gewonnen worden durch Einleiten von Chlor in Aethylsenföl und Zersetzen des entstandenen Chlorproducts mit Natronlauge. Das Bromadditionsproduct wird von Alkalien in ähnlicher Weise in Base übergeführt; nur gewinnt man die Base bedeutend reiner und schneller, wenn man das Bromadditionsproduct zunächst in das Bromhydrat überführt und dann zur Lösung des Salzes so lange Soda hinzugiebt, bis noch Aufschäumen bemerkbar ist. Ein Ueberschuss an Natriumcarbonat schadet nicht, da die Base in Wasser und Alkalien unlöslich ist. Die Base kommt in Oeltröpfchen heraus, die nach einiger Zeit zu gelblichen, fettigen Krystallen erstarren. In absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Nitrobenzol ist sie leicht löslich, zerfliesst förmlich in Chloroform und lässt sich am besten aus wässerigem Alkohol umkrystallisiren. Geschieht die Krystallisation aus Alkohol rasch, so

kommt die Base in langen Nadeln heraus; beim langsamen Herauskrystallisiren aus wässeriger alkoholischer Lösung scheiden sich flache, monokline Tafeln und Säulen oft von Centimetergrösse ab. Schmelzp. 45°. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben folgende Zahlen, die auf die Formel

$$(C_2H_5NCS)_2O$$

stimmen:

I. 0,1660 g Substanz gaben 0,2302 g Kohlensäure.
- - - 0,0811 - Wasser.
II. 0,1564 - - - 19,6 ccm Stickstoff bei 27° und 761 mm Barometerstand.
III. 0,1610 - - - 0,3961 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2S_2O$:	Gefunden: I	II	III
C	37,89 %	37,77	—	— %
H	5,26 -	5,42	—	— -
N	14,73 -	—	14,7	— -
S	33,68 -	—	—	33,80 -

Die Aethyloxybase verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und kann auf diese Weise gereinigt werden. In Säuren ist sie in der Kälte nicht löslich; erst beim Kochen mit denselben vereinigt sie sich zu den entsprechenden Salzen. Beim Uebergiessen der Base mit concentrirter Salpetersäure löst sich die Substanz unter heftigem Verpuffen und Entwickeln rothbrauner Dämpfe. Dieselbe Erscheinung, aber nicht in so heftiger Form, wiederholt sich auf Zusatz von wässeriger Salpetersäure. Die Base siedet unzersetzt. In einem kleinen Reagenzglas einer Destillation unterworfen, liefert sie stechende Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer gelblichen, senfölartigen Flüssigkeit condensiren, die bald zu weissen Kry-

stallen vom Schmelzpunkt 45° erstarrt. In Chloroformlösung liefert die Base auf Zusatz von Brom Bromadditionsproduct.

Salze des N-Aethyläthylimidosulfothioxazolidins.

Von den Salzen der Aethyloxybase ist das Bromhydrat schon oben beschrieben worden.

Die Aethyloxybase löst sich nur in den concentrirten Halogensäuren bei längerem Kochen; leichter geht die Salzbildung vor sich, wenn man mit alkoholischen Auflösungen der Säuren operirt. Alle Salze, von denen das beständigste das bromwasserstoffsaure ist, werden von Wasser in der Hitze, von Soda schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz gelang es nicht wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit zu isoliren. Die Salze krystallisiren alle gut, besonders schön die Doppelsalze.

Das Jodhydrat

kann erhalten werden entweder durch Kochen der Base mit concentrirter Jodwasserstoffsäure oder durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Jodkalium. Es scheidet sich dabei ein gelbbrauner Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt und mit Aether ausgewaschen, weisse glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 145° liefert.

I. 0,3060 g Substanz gaben 0,2261 g Jodsilber.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2S_2OJ$:	Gefunden: I
J 39,95 %	39,70 %

Chlorhydrat

wird am bequemsten durch Kochen der Base mit alkoholischer Salzsäure dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt das Salz kleine filzige Nädelchen vom Schmelzpunkt

185° dar. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

I. 0,3446 g Substanz gaben 0,2202 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2S_2OCl$:	Gefunden: I
Cl 16,11 %	15,81 %

Quecksilberdoppelsalz.

Setzt man zu einer concentrirten ätherischen Lösung der Base Quecksilberchlorid hinzu, so fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, der in Aether und Wasser unlöslich ist. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser, wenig Alkohol und Aether zur Entfernung des etwaigen Ueberschusses an Base oder Quecksilberchlorid ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es kommen schneeweisse, federartig gruppirte Nädelchen heraus, die bei 131—132° glatt schmelzen und keinen Krystallalkohol enthalten. Die Quecksilberbestimmung führte zu der etwas complicirten Formel:

$$2\,(C_6H_{10}N_2S_2O\,.\,HCl) + 3\,HgCl_2.$$

Berechnet für $(C_6H_{10}N_2S_2O\,.\,HCl)_2 + 3\,HgCl_2$:	Gefunden: I	II
Hg 47,46 %	47,18	47,46 %

I. 0,1778 g gaben 0,0972 g Quecksilbersulfid.

II. 0,1476 - - 0,0814 - -

Golddoppelsalz.

Das Chlorhydrat liefert in wässeriger Lösung mit Goldchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, der durch Alkohol zu einem röthlichen Harz reducirt wird.

Am besten lässt sich das entstandene Doppelsalz aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiren, aus der es in prächtigen goldglänzenden Nadeln herauskommt, welche glatt bei 167,5° schmelzen.

I. 0,2054 g Substanz gaben 0,0528 g Gold.
II. 0,1698 - - - 0,0444 - -

Berechnet für $2\,C_6H_{11}N_2S_2OCl + AuCl_3$:	Gefunden: I	II
Au 26,11 %	25,75	26,12 %.

Die salzsaure Lösung der Base liefert auch einen Niederschlag mit Platinchlorid. Derselbe verharzt aber nach kurzer Zeit und ist daher nicht analysirt worden.

Reductionsversuche mit dem N-Aethyläthylimidosulfothioxazolidin.

Die Reduction mit wässerigem Schwefelammonium wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz damit bis zur Lösung erwärmt, vom Schwefel abfiltrirt und auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne gebracht wurde. Der Rückstand wurde mehrmals mit Aether ausgekocht, wobei auch etwas Schwefel mit in den Aether hineinging zusammen mit einem anderen Körper; nach dem Verdunsten des Aethers ist die zurückgebliebene Masse mit Wasser aufgekocht worden, aus dem zunächst ölig, nach dem Erkalten in Nadeln vom Schmp. 77—78° ein Körper herauskam, der ausgesprochen basische Eigenschaften zeigte. Die Analyse ergab, dass hier Diäthylsulfoharnstoff vorlag.

I. 0,1504 g Substanz gaben 0,2536 g Kohlensäure
0,1504 - - - 0,1216 - Wasser

Berechnet für $C_5H_{12}N_2S$:	Gefunden: I
C 45,45 %	45,37 %
H 9,09 -	8,97 -

Der zweite Reductionsversuch ist mit Zink und Salzsäure vorgenommen worden. Im Verlauf von einigen Stunden habe ich durch öfteres Hinzuthun von frischen Zinkspähnen eine lebhafte Wasserstoff-Entwickelung andauern lassen. Es bildete sich in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff, welchem, dem

Geruch nach zu urtheilen, irgend ein flüchtiges Mercaptan beigemengt war. Die salzsaure Lösung wurde alsdann von dem metallischen Zink abgegossen und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis aller Alkoholgeruch verschwunden war. Das nunmehr ölig gewordene Reactionsproduct schied beim Stehen einen krystallinischen Körper aus, der, auf dem Platinblech verbrannt, einen Zinkoxydrückstand hinterliess. Dieses Zinkdoppelsalz wurde auf dem Wasserbade mit Soda digerirt, zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Eindampfen des Alkohols kam ein Körper heraus, der seinem Schmp. 77—78° und sonstigen Eigenschaften nach als Diäthylsulfoharnstoff erkannt worden ist.

Verhalten der Base gegen alkoholisches Ammoniak.

In der Hoffnung, ein Schwefelatom in der Aethyloxybase durch eine Imidgruppe zu ersetzen, habe ich etwa 1 g der Substanz mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks in ein Rohr eingeschlossen. Schon beim Stehen in der Kälte schieden sich grosse, dünne, gelbgefärbte Nadeln ab, die ich als Schwefel erkannte.

Die alkoholische Lösung enthielt Diäthylsulfoharnstoff, der als solcher durch einen Vergleich mit einem synthetisch aus Aethylsenföl und Aethylamin dargestellten Präparate nachgewiesen wurde.

Verhalten der Base gegen Anilin.

Lässt man auf die Base Anilin einwirken, so erhält man einen Körper, den ich als Triphenylthiobiuret ansprechen möchte.

1 g der Base wurde mit 6 g Anilin 3 Stunden lang am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Das Reactionsproduct, welches dunkelbraun gefärbt war, wurde mit Salzsäure übersättigt und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein zähes, rothbraunes

Oel zurück, welches beim Verreiben mit Alkohol kleine Kryställchen lieferte, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 231—232° glatt schmolzen. Setzt man zur Base so viel Anilin hinzu, als zur Lösung nothwendig ist, und kocht so lange, bis die beginnende Schwefelwasserstoffentwickelung sich nachweisen lässt, so tritt keine Verharzung ein und aus der Anilinlösung krystallisirt beim Erkalten das Biuret heraus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von dem beigemengten Schwefel befreit werden kann. Die Ausbeuten an dem Biuret sind schlecht. Der Körper besitzt neutrale Eigenschaften, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

I. 0,1519 g Substanz gaben 0,3850 g Kohlensäure
0,1519 - - - 0,0711 - Wasser.
II. 0,2500 - - - 27,2 ccm N bei 20° u. 759 mm B.
III. 0,2020 - - - 0,1398 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3SO$:		Gefunden: I	II	III
C	69,1 %	69,3	—	— %
H	4,9 -	5,2	—	— -
N	12,1 -	—	12,2	— -
S	9,2 -	—	—	9,5 -

Weitere Versuche mit dem N-Aethyläthylimidosulfothioxazolidin.

In der Hoffnung, ein Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom zu ersetzen und auf diese Weise Kenntniss über die Bindung des zweiten Schwefelatoms zu erlangen, ist folgender Versuch unternommen worden, der leider nicht zu dem gewünschten Resultat geführt hat.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd bis zu völligem Schwarzwerden des letzteren gekocht; die Operation wurde, nach dem Abfiltriren des Quecksilbersulfids, mit neuen Portionen Quecksilberoxyd

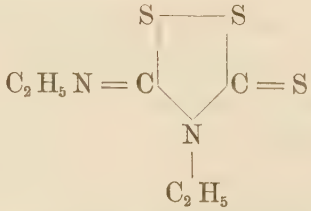
so lange wiederholt, bis dasselbe trotz anhaltenden Kochens seine gelbe Farbe beibehielt. Es wurde dabei auffällig viel Quecksilberoxyd verbraucht.

Die vom Quecksilbersulfid abfiltrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen ein gelbliches Oel, welches in der Kältemischung erstarrte, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich war. Aus den Lösungsmitteln kam es in Form eines Firnisses heraus, welcher erst dann fest wurde, wenn alles Lösungsmittel weg war. Schmp. 50—60°.

Die Ausbeuten an diesem Körper waren so schlecht (15 g Aethyloxybase ergaben 0,4 g der Substanz), dass die weitere Untersuchung desselben aufgegeben werden musste.

Erfolglos war auch der Versuch, Jodmethyl an die Base anzulagern. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei längerem Kochen am Rückflusskühler kam eine Addition zu Stande. Auch wurde 0,5 g der Base mit 1 g Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100° $1^1/_2$ Stunde in geschlossenem Rohr erwärmt. Nach dem Verjagen des Jodmethyls und des Methylalkohols blieb ein rothbraunes Oel zurück, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidin.



Darstellung des N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidins aus Aethylsenföl.

Im theoretischen Theil ist schon dargelegt worden, dass bei der Einwirkung von Brom auf Aethylsenföl in Gegenwart von Wasser die Aethyloxybase, bei Ausschluss von Wasser

resp. Alkohol ein Gemisch von Aethyloxy- und Aethylschwefelbase entsteht.

Es ist mir gelungen, letztere folgendermaassen zu isoliren:

Aethylsenföl, mit Ligroin verdünnt, wurde, in kleinen Portionen, mit sorgfältig getrocknetem (mit Phosphorpentoxyd und Baryumoxyd) Brom versetzt. Die Operation habe ich in einem Kolben vorgenommen, der mit einem doppelt durchbohrten Kork für ein Chlorcalciumrohr und einen Tropftrichter mit Brom versehen war. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines Oeles, welches alsbald erstarrt. Die orangerothen Krystalle, die fest an den Wandungen des Gefässes sitzen, wurden mit Ligroin ausgewaschen, dann mit Wasser zersetzt, und die erhaltene wässerige Lösung ist zur Krystallisation gestellt worden. Es schied sich in schönen gelben Krystallen ein Bromhydrat ab, welches mit Soda eine bei 29,5° schmelzende Base ergab, während in den Mutterlaugen des Bromids sich die Aethyloxybase vorfand. Die Kohlenwasserstoff- und Schwefelbestimmung des bei 29,5° schmelzenden Körpers führte zur Formel

$$(C_2H_5NCS)_2S.$$

I. 0,2110 g Substanz gaben 0,2676 g Kohlensäure.
- - - 0,0909 g Wasser.
II. 0,1510 g - - 0,5286 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2S_3$:	Gefunden: I	II
C	34,95 %	34,6	— %
H	4,85 -	4,8	— -
S	46,65 -	—	46,80 -

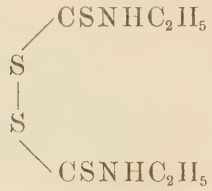
Leitet man über die in Ligroin suspendirten Krystalle des Bromproductes unter stetem Umschütteln Schwefelwasserstoff, so beginnt alsbald das Bromproduct unter Bromwasserstoffsäureentwickelung sich zu zersetzen. Verwandelt man

das erhaltene gelbliche Product in das Bromhydrat, so erhält man beim Zerlegen des letzteren mit Soda ausschliesslich Aethylschwefelbase. Die Ausbeuten an Base sind aber schlecht, und die Versuche, genau die Bedingungen der ausschliesslichen Entstehung von Aethylschwefelbase aus Aethylsenföl festzustellen, wurden verlassen, als in der unten beschriebenen Darstellungsweise der Base aus Aethyldithiocarbaminsäure ein bequemer Weg zur Reingewinnung der Verbindung gefunden wurde.

Darstellung des N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidins aus Aethyldithiocarbaminsäure.

s-Diäthylthiocarbamindisulfid

(s-Diäthylthiuramdisulfid[1]))



wird erhalten durch Einwirkung von Brom auf das äthyldithiocarbaminsaure Aethylamin. Das Aethylaminsalz, welches ich durch Zusammenbringen von Aethylamin und Schwefelkohlenstoff in ätherischer Lösung bei 0° gewonnen habe, wird in Wasser gelöst und unter steter Kühlung mit Bromwasser versetzt. Es scheiden sich zunächst unter Schwefelwasserstoff- und Isonitrilentwickelung Oeltröpfchen ab, die bald krystallinisch erstarren. Das Reactionsproduct ist etwas gelblich gefärbt, nimmt aber beim Verreiben mit Ligroin, in dem es unlöslich ist, eine schneeweisse Farbe an. In Alkohol, Eis-

[1]) Ich werde es, der Kürze halber, so wie im theoretischen Theil „Zwischenproduct“ nennen.

essig, Chloroform und Benzol ist es löslich, dagegen unlöslich in Säuren und Alkalien. Bei längerem Stehen an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure zersetzt sich die Substanz schon mit Leichtigkeit. Beim geringen Erwärmen, sei es in alkoholischer, sei es in Eisessiglösung, entwickelt der Körper Senföl und Schwefelwasserstoff. Es ist daher nicht möglich, ihn aus einem dieser Lösungsmittel umzukrystallisiren. Rein gewonnen wird das Zwischenproduct durch Auflösen in wenig Chloroform und Fällen mit Ligroin. Lässt man das Ligroin langsam zutropfen, so kommt der Körper in weissen, langen Nadeln, beim schnellen Zusatz von Ligroin in seidenglänzenden, filzigen Schuppen heraus. Schmelzpunkt 78—79°. Die Substanz wurde kurze Zeit im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

I. 0,2328 g Substanz gaben 0,2524 g Kohlensäure.
- - - 0,1112 g Wasser.
II. 0,2128 g - - 0,8319 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2S_4$:	Gefunden: I	II
C	30,00 %	29,57	— %
H	5,00 -	5,28	— -
S	53,33 -	—	53,71 -

Darstellung des N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidins.

Löst man das Zwischenproduct in Chloroform und giebt allmählich Brom in Chloroformlösung (1 : 1) zu, so fallen nach kurzer Zeit die charakteristischen orangerothen Krystalle des Bromadditionsproducts der Aethylschwefelbase aus. In grösseren Mengen wurde die Aethylschwefelbase nach einem Verfahren dargestellt, welches die vorherige mit Verlusten an Material verbundene Isolirung des Zwischenproductes überflüssig machte.

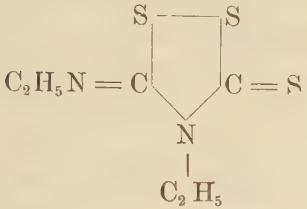
33 g einer 33 % wässerigen Aethylaminlösung wurden mit 20 g Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und zum Lösen des letzteren mit 5—6 ccm absoluten Alkohols versetzt. Es tritt starke Erwärmung ein, unter Bildung von äthyldithiocarbaminsaurem Aethylamin. Ohne letzteres zu isoliren, wurde zu der erhaltenen Lösung vorsichtig unter Kühlung Brom in Chloroform (1 : 1) hinzugegeben, wobei Schwefelwasserstoff- und Isonitrilentwickelung eintrat; es schied sich ein gelbliches, schweres Oel ab, welches, in Aether aufgenommen, beim Verdunsten des letzteren die bei 78—79° schmelzenden Krystalle des Zwischenproductes hinterliess. Bei weiterem Versetzen mit Brom färbt sich das Oel und die obenstehende Flüssigkeit immer intensiver roth und wird immer mehr von Krystallen durchsetzt. Da die Reaction sich in Gegenwart von Wasser und Alkohol vollzieht, so wird ein grosser Theil des gebildeten Bromproducts im Moment der Bildung in Bromhydrat verwandelt, welches aus den Mutterlaugen des Bromids wieder gewonnen werden kann.

Das Bromadditionsproduct der Aethylschwefelbase kann in ähnlicher Weise wie dasjenige der Aethyloxybase durch Behandeln mit Wasser, Alkohol, schwefliger Säure etc. in das Bromhydrat übergeführt werden, aus dem durch Zerlegen mit Soda die Base abgeschieden wird. Beim Kochen des Bromproducts mit Wasser wirkt der dabei freiwerdende Sauerstoff oxydirend auf einen Theil der Base unter Bildung von Schwefelsäure.

Die auf die beschriebene Weise dargestellte Aethylschwefelbase erwies sich in allen Punkten identisch mit dem aus Aethylsenföl gewonnenen Product.

100 g 33 % wässeriger Aethylaminlösung gaben 25 g Aethylschwefelbase — etwa 70 % der theoretischen Ausbeute.

Das N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidin.



Die Verbindung krystallisirt aus Methylalkohol in langen gelben prachtvollen Nadeln, die bei 29,5° zu einer klaren gelben Flüssigkeit schmelzen. Trotz der niedrigen Schmelztemperatur besitzt die Base in reinem Zustande eine grosse Krystallisationsfähigkeit; zersetzt man das Bromhydrat mit Soda, so scheidet sich die Base zwar ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu harten Krystallklümpchen.

Das Gefäss, in dem die Substanz aufbewahrt wird, darf nicht zu lange in der Hand gehalten werden, denn schon die Körperwärme bringt die Base zum Schmelzen; aus demselben Grunde kann sie nur schwierig in das Schmelzröhrchen gefüllt werden. Bei nur geringer Verunreinigung gelingt es schon nicht, die Base selbst in der Kältemischung fest zu bekommen; es empfiehlt sich dann, das Oel in das Bromhydrat überzuführen und das letztere mit Soda zu zersetzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform ist die Base leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Sie besitzt schwächere basische Eigenschaften als die Aethyloxybase und löst sich schwieriger in den concentrirten wässerigen und alkoholischen Halogensäuren. Während die Aethyloxybase in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag giebt, liefert die Aethylschwefelbase erst bei längerem Stehen ein gelb gefärbtes, bei 105° schmelzendes Quecksilberdoppelsalz. — Die Base siedet

unzersetzt. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Werte bei der Analyse:

I. 0,2232 g Substanz gaben 0,2846 g Kohlensäure.
- - - 0,0970 g Wasser.

II. 0,2310 g Substanz gaben 27,9 ccm Stickstoff bei 21° und 760 mm.

III. 0,1704 g Substanz gaben 0,5970 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2S_3$:	Gefunden: I	II	III
C	34,95 %	34,76	—	— %
H	4,85 -	4,84	—	— -
N	13,59 -	—	13,80	— -
S	46,60 -	—	—	46,65 -

Salze des N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidins.

Alle Salze der Aethylschwefelbase sind gelb gefärbt und leichter zersetzlich als diejenigen der Oxybase. Das Chlorhydrat dissociirt schon in der Kälte beim Zusammenbringen mit Wasser, liefert daher auch kein Golddoppelsalz: das Goldchlorid wird sofort reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure sind entsprechende Salze erhalten worden; concentrirte Salpetersäure oxydirt die Aethylschwefelbase auf's Heftigste.

Das Bromhydrat

kann erhalten werden entweder durch Kochen der Base mit concentrirter Bromwasserstoffsäure oder durch Zersetzen des Bromadditionsproductes mit Alkohol, Wasser und Aceton. Das Bromhydrat ist viel beständiger als das Chlorhydrat und krystallisirt aus Bromwasserstoffsäure haltigem Alkohol in wunderschönen kanariengelben Säulen vom Schmelzpunkt 207°.

I. 0,2344 g Substanz gaben 0,1560 g Bromsilber.
II. 0,2292 - - - 0,2144 - Kohlensäure.
0,2292 - - - 0,0836 - Wasser.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2S_3Br$:	Gefunden: I	II
Br 27,87 %	28,32 %	—
C 25,09 -	—	25,51 %
H 3,82 -	—	4,05 -

Chlorhydrat

wird dargestellt durch Aufkochen der Base mit alkoholischer Salzsäure, aus der es beim Erkalten in gelb gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 175° herauskommt. Durch Wasser wird es äusserst leicht zerlegt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

I. 0,2030 g Substanz gaben 0,1188 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2S_3Cl$:	Gefunden: I
Cl 14,63 %	14,48 %

Nitrat.

Erwärmt man die Aethylschwefelbase vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure, bis alles in Lösung gegangen, und kühlt sofort ab, so schiessen gelbe Nädelchen an, die zwischen 70—72° schmelzen und das Nitrat der Base darstellen. Beim Zusatz von Wasser oder Alkali spaltet sich die Base wieder ab. Bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure findet eine heftige Oxydation statt.

I. 0,2010 g Substanz gaben 0,2024 g Kohlensäure.
0,2010 - - - 0,0756 - Wasser.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2S_3.NO_3$:	Gefunden: I
C 27,79 %	27,50 %
H 4,25 -	4,20 -

Sulfat.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Aethylschwefelbase mit Leichtigkeit auf, besonders bei gelindem Erwärmen. Setzt man zur Lösung ein wenig verdünnter Schwefelsäure hinzu und lässt das Ganze sich abkühlen, so kommen nach kurzer Zeit Krystalle heraus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, mit Aether und Chloroform ausgewaschen gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176—178° darstellen. Das Salz dissociirt ebenso leicht, wie das Nitrat. Das erhaltene Sulfat ist ein saures Salz, wie die Analyse gezeigt hat.

1. 0,2130 g Substanz gaben 0,1616 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2S_4O_4$:	Gefunden: I
SO_4 31,78 %	32,1 %

Verhalten der Aethylschwefelbase gegen alkoholisches Ammoniak.

1 g der Aethylschwefelbase wurde 3 Stunden lang mit 10 ccm alkoholischen 10 % Ammoniak im Einschlussrohr erwärmt. Es schied sich in gelben Nadeln Schwefel aus; die von demselben abfiltrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen neben wenig Schwefel einen in Alkohol, Wasser, Aether leicht löslichen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 111 bis 113° herauskam. In Säuren ist er löslich und liefert mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Niederschläge. Die Eigenschaften des Körpers liessen vermuthen, dass derselbe Aethylsulfoharnstoff ist, was die Analysen auch bestätigt haben.

I. 0,2316 g Substanz gaben 0,2940 g Kohlensäure.
0,2316 - - - 0,1640 - Wasser.
II. 0,1722 - - - 0,3888 - Baryumsulfat.

Berechnet für $C_3H_8N_2S$:	Gefunden: I	II
C 34,61 %	34,58 %	—
H 7,69 -	7,85 -	—
S 30,76 -	—	31,00 %

Reduction der Base.

Die Reduction der Aethylschwefelbase mit Schwefelammonium wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen. Die Base wurde in wenig alkoholischem Ammoniak gelöst, in die Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann das Ganze aufgekocht. Beim Verdunsten des Alkohols machte sich ein deutlicher Geruch nach Senföl bemerkbar; es schied sich in reichlicher Menge Schwefel ab, dem die weissen Krystalle des Diäthylsulfoharnstoffs beigemengt waren. Durch Auskochen mit Wasser werden sie vom Schwefel befreit. Zur Identificirung mit dem synthetisch dargestellten Präparat krystallisirte ich eine Probe des letzteren aus Wasser, verglich die Krystallform, die Schmelzpunkte der Doppelsalze (des Platinats und des Quecksilberdoppelsalzes, welches, durch Fällen der salzsauren Lösung mit Quecksilberchlorid erhalten, Nadeln vom Schmelzp. 145° darstellt). In allen diesen Fällen erwies sich das Reductionsproduct der Aethylschwefelbase als vollkommen identisch mit Diäthylsulfoharnstoff.

Verhalten der Base gegen concentrirte Bromwasserstoffsäure.

Zur Lösung der Frage nach der Bindung der Alkylgruppen wurden 2 g vom Bromhydrat mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr 3 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entströmte demselben in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff, dem Mercaptan in wahrnehmbarer Menge nicht beigemengt war. Der Inhalt des Rohres war von Oeltröpfchen durchsetzt, die theil-

weise am Boden lagen, theilweise auf der Oberfläche schwammen. Beim Versuch, die bromwasserstoffsaure Lösung zur Entfernung des Oeles mit Aether auszuschütteln, wurde das Oel fest und erwies sich als Schwefel. Die bromwasserstoffsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberchlorid in das salzsaure Salz verwandelt und die Lösung desselben eingedampft. Es blieben weisse zerfliessliche Krystalle zurück, die mit Platinchlorid das in orangerothen Blättchen krystallisirende Platindoppelsalz des Aethylamins lieferten.

I. 0,1830 g Substanz gaben 0,0709 g Platin.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2Cl_6Pt$:		Gefunden: I
Pt	38,89 %	38,73 %.

Umlagerungsversuche mit dem N-Aethyläthylimidosulfodithiazolidin.

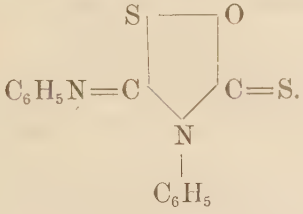
In der Hoffnung, die in der Methylreihe von Herrn Asbrand ausgeführte Umlagerung der Schwefelbase auch in der Aethylreihe herbeiführen zu können, habe ich folgende Versuche unternommen, die sämmtlich negativ ausfielen. Während in der Methylreihe schon beim Erwärmen bis zum beginnenden Sieden, bei gelindem Digeriren mit alkoholischem Ammoniak oder Soda die Umwandlung vor sich geht, erwies sich die Aethylverbindung in allen diesen Fällen äusserst stabil.

Die Substanz wurde zuerst bis zur Schmelztemperatur, dann einige Stunden bei 185° im Oelbad im geschlossenen Rohr erhitzt; sie kam nach dem Erkalten unverändert heraus. Beim Steigern der Temperatur im Oelbad bis 245° nahm die Substanz eine rothbraune Farbe an, roch nach dem Oeffnen des Rohres nach Mercaptan, und die harzige Masse konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Kocht man die Aethylverbindung etwa eine $^1/_4$ Stunde mit Soda, schüttelt

dann das am Boden befindliche Oel mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, welche selbst in der Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Der Effect ist derselbe, wenn man statt Soda alkoholisches Ammoniak anwendet.

Gegen die Vermuthung, dass dieses nicht fest werdende Oel die gesuchte isomere Verbindung sein könnte, spricht schon die grosse Analogie der Methyl- und Aethylverbindungen, auf Grund deren das Umwandlungsproduct einen um 30° höher liegenden Schmelzpunkt, als die Base selbst, besitzen müsste. Dass das Oel thatsächlich nicht das Umwandlungsproduct ist, geht aus folgendem Versuche hervor. Verreibt man das Oel in der Kälte mit ein Paar Tropfen Bromwasserstoffsäure, so tritt augenblicklich Krystallisation ein unter Bildung eines Bromhydrats, welches, mit Soda zerlegt, die Aethylschwefelbase in krystallinischer Form vom Schmelzpunkt 29,5° liefert. Beim Kochen mit Soda oder alkoholischem Ammoniak erleidet die Base anscheinend eine geringe Zersetzung, wodurch die Krystallisation verhindert wird.

N-Phenylphenylimidosulfothioxazolidin.



Bromadditionsproduct.

Sell und Proskauer haben bei der Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl in Chloroformlösung ein Bromproduct

$$(C_6H_5NCS)_2S.Br_2$$

erhalten, welches durch Kochen mit Alkohol den Körper

$$(C_6H_5NCS)_2S$$

liefert.

Ich habe den Versuch in Gegenwart von Alkohol angestellt und, wie es nach den Erfahrungen in der Aethylreihe zu erwarten war, eine der Aethyloxybase analog zusammengesetzte Phenyloxybase erhalten.

10 ccm Phenylsenföl in Chloroform gelöst (1 : 1) wurden mit 10 ccm 96 % Alkohols versetzt und in die Mischung nach und nach 30 ccm mit Chloroform im Verhältniss 1 : 1 verdünnten Broms eingetragen. Die Reaction verläuft lange nicht so heftig, wie in der Aethylreihe. Erst wenn die letzten Reste Brom zugesetzt sind, tritt Erwärmung ein, Entwickelung von Bromwasserstoffsäuredämpfen und Abscheidung von Krystallen. Dieselben werden durch tüchtiges Auswaschen mit Chloroform vom anhaftenden Brom befreit und auf Thon getrocknet. Schmelzp. 189°. Beim Umkrystallisiren aus Nitrobenzol, aus welchem der Körper in Form tiefgelber Nädelchen herauskommt, stieg der Schmelzp. auf 192°. Von einer Analyse wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz Abstand genommen.

Das so erhaltene Bromadditionsproduct, welches seinem Aussehen und Verhalten nach sehr dem Sell'schen Körper

$$— (C_6H_5NCS)_2SBr_2 —$$

und den analogen Producten der Aethylreihe ähnelt, giebt das nur lose gebundene Brom leicht ab bei der Einwirkung der üblichen Agentien, wie Wasser, Alkohol, Aceton etc.

Erwärmt man das Bromproduct auf dem Wasserbade mit 96 % Alkohol, so geht es anfänglich unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure in Lösung; kocht man aber die roth gefärbte Flüssigkeit, so tritt bald ein Farbenumschlag ein, die Lösung trübt sich und gesteht bald zu einem Brei weisser Kryställchen, die das Bromhydrat der Phenyloxybase darstellen.

Chlorhydrat

wird dargestellt durch Kochen der Base mit alkoholischer Salzsäure. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die durch Wasser, schwerer durch Alkohol in Base und Säure zerlegt werden. Schmelzpunkt 175°.

I. 0,1750 g gaben 0,0359 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2S_2OCl$:		Gefunden: I
Cl	11,00 %	10,8 %.

Bromhydrat des N-Phenylphenylimidosulfothioxazolidins.

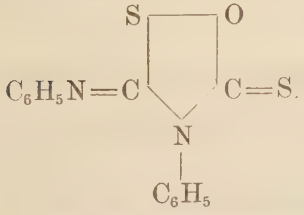
Das auf die oben beschriebene Weise darstellbare Bromhydrat wird durch Umkrystallisiren aus bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol gereinigt. In Alkohol ist das Salz ziemlich schwer löslich und wird bei längerem Kochen von demselben angegriffen. Zur Analyse wurde daher die Substanz mehrmals mit Aether und Chloroform ausgekocht. Wasser und Soda zerlegen das Salz noch leichter, als das Bromhydrat der Aethyloxybase.

Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 203°.

I. 0,2068 g Substanz gaben 0,1006 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2S_2OBr$:		Gefunden: I
Br	21,79 %	21,90 %.

N-Phenylphenylimidosulfothioxazolidin.



Die Base gewinnt man am besten aus dem Bromhydrat durch anhaltendes Kochen des letzteren mit Alkohol. All-

mählich geht das Salz in Lösung, und beim Erkalten kommt die Base in blassgelben Nädelchen heraus.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gewinnt man sie ganz rein vom Schmelzpunkt 117 bis 118°.

In Benzol, Chloroform und Aether ist sie leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die Analyse führte zur Formel

$$(C_6H_5NCS)_2O.$$

I. 0,3065 g Substanz gaben 0,6633 g Kohlensäure.
- - - 0,1066 - Wasser.

II. 0,1671 g - - 14,6 ccm Stickstoff bei 22° und 734,4 mm Barometerstand.

III. 0,2708 g Substanz gaben 0,4350 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2O$:	Gefunden: I	II	III	IV
C	58,74 %	59,02	—	—	— %
H	3,49 -	3,86	—	—	— -
N	9,78 -	—	9,76	—	— -
S	22,37 -	—	—	—	22,07 -

Die Phenyloxybase ist eine äusserst schwache Base; ihre Salze zerfallen schon, wie oben erwähnt, beim Erwärmen mit Alkohol. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure vereinigt sie sich schwer, ebenso mit alkoholischer Salzsäure. Durch eine ätherische Lösung von Quecksilberchlorid wird die Base, wie dies in der Aethylreihe der Fall ist, nicht gefällt.

Reductionsversuche mit dem N-Phenylphenylimidosulfothioxazolidin.

Die mit dem Körper vorgenommenen Reductionsversuche mit Zink und Salzsäure und Schwefelammonium führten in beiden Fällen zu Diphenylsulfoharnstoff.

Die Phenyloxybase wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure und Zinkspähnen versetzt. Nachdem

die Wasserstoffentwickelung, die von einem penetranten Schwefelwasserstoffgeruch begleitet war, einige Stunden angedauert hat, wurde die von metallischem Zink abgegossene alkoholische Lösung auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis aller Alkoholgeruch verjagt war. Es blieb ein dickflüssiges, farbloses Oel zurück, welches auf Zusatz von Wasser zu einem weissen amorphen Brei gestand. Zur Entfernung des etwa ungelöst gebliebenen Zinkchlorids habe ich das Ganze mit angesäuertem Wasser ausgeschüttelt, den amorphen Körper auf Thon gestrichen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es kamen die charakteristischen silberglänzenden Blättchen des s-Thiocarbanilids vom Schmelzpunkt 150° heraus.

Suspendirt man die Phenyloxybase in alkoholischem Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, so tritt unter Erwärmung Lösung ein, die Flüssigkeit nimmt eine tiefbraune Farbe an und nach kurzer Zeit beginnt eine reichliche Ausscheidung eines weissen Niederschlages, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom Schmelzpunkt 150° liefert. Die Analyse bestätigte, dass hier Diphenylsulfoharnstoff vorliegt.

I. 0,2100 g Substanz gaben 0,5258 g Kohlensäure.
- - - 0,0989 - Wasser.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S$	Gefunden: I
C	68,42 %	68,30 %
H	5,26 -	5,22 -

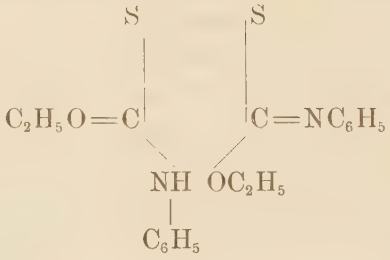
Verhalten der Base gegen Anilin.

Die Phenyloxybase löst sich mit Leichtigkeit in Anilin; kocht man die Lösung etwa eine $^1/_4$ Stunde unter Rückfluss, so beginnt bald die Entwickelung von Schwefelwasserstoff, und beim Erkalten scheidet sich neben Schwefel ein in

weissen Nadeln krystallisirender Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vom Schwefel gereinigt wird und dann bei 231—232° schmilzt. Dieser Körper erwies sich identisch mit dem in der Aethylreihe auf analoge Weise gewonnenen Triphenylthiobiuret.

Oxydationsversuch mit dem Phenylsulfurethansulfür.

Um die Frage nach der Stellung des Sauerstoffatoms in der Phenyloxybase zu lösen, habe ich, von dem Gedanken ausgehend, dass vielleicht beide Schwefelatome mit einander verknüpft sind, das Phenylthiourethan und das aus demselben erhaltene Disulfür[1])



mit Brom zu oxydiren versucht. Das Phenylsulfurethan gab beim Behandeln mit Brom einen bei 76° schmelzenden, in Alkalien unlöslichen Körper; das Phenylsulfurethansulfür, welches noch zuvor mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht wurde, lieferte bei der Oxydation mit Brom einen bei 120° schmelzenden Körper, der aber nicht die Phenyloxybase war.

Weitere Versuche mit dem N-Phenylphenylimidosulfothioxazolidin.

Die Base wurde mit concentrirter rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 180° 3 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entströmte demselben in reichlicher

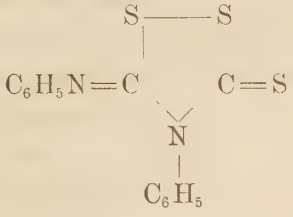
[1]) Ber. XIX. 1811, Ann. 207, 159.

Menge Schwefelwasserstoff; die vom Schwefel abfiltrirte salzsaure Lösung hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade salzsaures Anilin, was durch die charakteristische Färbung mit Chlorkalk nachgewiesen wurde.

Die Base zu entschwefeln habe ich mit Quecksilberoxyd und mit Silberoxyd versucht, in beiden Fällen aber ohne Erfolg. Trotz mehrstündigen Digerirens der alkoholischen Lösung der Base mit Quecksilberoxyd schwärzte sich das letztere nur schwach und was aus dem Filtrat herauskam, war unveränderte Substanz.

Energischer wirkt das Silberoxyd, welches in nur wenig Ammoniak gelöst, schon beim gelinden Erwärmen mit der Base in Schwefelsilber verwandelt wird. Wie bei der Aethyloxybase wird auch hier eine die berechnete bedeutend übersteigende Menge Silberoxyd verbraucht, und beim Verdunsten des Alkohols erhält man in geringer Ausbeute ein Oel, welches nicht fest bekommen werden kann.

N-Phenylphenylimidosulfodithiazolidin.



Darstellung des N-Phenylphenylimidosulfodithiazolidins aus Phenyldithiocarbaminsäure.

Das N-Phenylphenylimidosulfodithiazolidin ist zuerst von Sell[1]), wie schon mehrmals erwähnt, aus Phenylsenföl, später von Freund und Wolff[2]) aus Thiocarbanilid dargestellt worden.

[1]) Ber. IX. 1262.
[2]) Ber. XXV. 1456.

Gelegentlich eines Oxydationsversuchs des phenyldithiocarbaminsauren Ammoniums mit alkoholischer Jodlösung hat Losanitzsch[1]) neben Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Triphenylguanidin und Thiocarbanilid, welches als Hauptproduct auftritt, auch geringe Mengen eines in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers erhalten, dessen Schmelzpunkt er als 136° angiebt und den er als Sulfanhydrid der Phenyldithiocarbaminsäure auffasst. Die von Losanitzsch gegebene Beschreibung dieses Körpers passt so sehr auf den Phenylschwefelkörper, dass man beide als identisch ansehen und den allzu niedrigen Schmelzpunkt des Losanitzsch'schen Products einer Verunreinigung zuschreiben muss.

Auf Grund der grossen Analogie der Aethyl- und Phenylkörper war man zum Schluss berechtigt, dass, so wie in der Aethylreihe durch Behandeln der Aethyldithiocarbaminsäure mit Brom die Aethylschwefelbase und ihr Zwischenproduct gebildet werden, es in der Phenylreihe gelingen möchte, die entsprechenden Körper zu erhalten.

Ich stellte mir daher phenyldithiocarbaminsaures Ammoniak dar. Da Losanitzsch[1]), der zuerst das Salz erhalten hat, keine genauen Angaben über die Darstellung desselben macht, möchte ich hier die Vorschrift anführen, nach der ich gearbeitet habe. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man moleculare Mengen Anilin, Schwefelkohlenstoff und etwa das Doppelte der molecularen Menge 10—20 % wässerigen Ammoniaks (mit alkoholischem Ammoniak geht die Reaction nicht) anwendet. Je concentrirter das Ammoniak, um so weniger Alkohol ist zur Lösung des Anilins und Schwefelkohlenstoffs nothwendig und desto schneller krystallisirt das Salz aus. 93 g Anilin mit 76 g Schwefelkohlenstoff und 300 ccm wässerigen Ammoniaks vom spec. Gew. 0,96 zu-

[1]) Ber. 24, 3022.

sammengebracht gaben nach 12stündigem Stehen 130 g phenyldithiocarbaminsaures Ammonium, also etwa 70 % der theoretischen Ausbeute. Das Reactionsproduct krystallisirt in derben, blassgelben Krystallen, welche aus verdünntem Ammoniak in Form von sechsseitigen Prismen herauskommen, die gegen 100° weich werden und bei 108° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Versuch, ähnlich wie in der Aethylreihe, das Zwischenproduct durch Oxydation des phenyldithiocarbaminsauren Salzes in wässeriger Lösung mit Bromwasser zu gewinnen, erhielt ich ausschliesslich Diphenylsulfoharnstoff. Es ist auch nicht gelungen, das Zwischenproduct beim Behandeln des Salzes mit Brom in Chloroformlösung zu isoliren; da bildet sich ein Phenylschwefelkörper.

Derselbe wurde folgendermaassen dargestellt. Das phenyldithiocarbaminsaure Ammoniak wurde fein zerrieben, in wasserfreiem Ligroin (10 g in 50 ccm) suspendirt und mit einer Auflösung von Brom in Ligroin (1 : 1) ohne Kühlung ab und zu versetzt. Unter starker Erwärmung entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, das pulverisirte Salz färbt sich roth und ballt sich zu harten Klumpen zusammen, die, mit dem Glasstab zerdrückt, noch immer einen weissen, resp. hellgelben unangegriffenen Kern enthalten. Man thut deshalb gut, die obenstehende bromhaltige Ligroinlösung öfters abzugiessen und die Klumpen in einer Porzellanschale zu zerdrücken.

Bei der weiteren Einwirkung von Brom fühlen sich die Klümpchen immer weicher an und wenn nach mehrmaligem Zerreiben der letzteren kein Zusammenballen mehr stattfindet, könnte die Reaction als beendigt betrachtet werden. Auf 100 g Ausgangsmaterial wurden 155 g Brom verbraucht.

Das stark an der Luft rauchende, orangeroth gefärbte und nach Bromschwefel riechende Bromproduct wurde mit

Ligroin und Chloroform tüchtig ausgewaschen und dann mit Alkohol zersetzt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung kam neben dem Phenylschwefelkörper auch Bromammonium heraus, von dem der erstere durch Auflösen in Benzol befreit wird. Das Benzol wird abdestillirt und das herauskommende Product zunächst aus absolutem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Durch das Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man den Körper frei von den kleinen Mengen Phenyloxybase[1]), die in Alkohol leicht löslich ist.

Der auf diese Weise dargestellte Phenylschwefelkörper schmilzt zwischen 154—156° und ist vollkommen identisch mit dem aus Phenylsenföl erhaltenen Präparat.

Die ausgeführte Verbrennung ergab Werthe, die auf die Formel

$$(C_6H_5NCS)_2S$$

stimmen.

I. 0,1320 g Substanz gaben 0,3001 g Kohlensäure.
- - - 0,0422 - Wasser.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2$:	Gefunden: I
C	62,22 %	62,00 %
H	3,70 -	3,60 -

Der Phenylschwefelkörper besitzt keine basischen Eigenschaften; weder concentrirte Bromwasserstoffsäure, noch alkoholische Salzsäure lösen den Körper. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn dagegen auf und scheint auch ein Salz zu bilden, welches aber äusserst unbeständig ist und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schon zerlegt wird.

[1]) Die Bildung derselben ist auf den partiellen Zerfall der Phenyldithiocarbaminsäure zu Phenylsenföl und Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

Gegen Anilin ist die Base bedeutend beständiger als die Oxybase; anhaltendes Kochen unter Rückfluss verändert ihn nicht im Geringsten.

Der Phenylschwefelkörper siedet unzersetzt und liess sich weder mit Soda, noch alkoholischem Ammoniak umlagern.

Reduction des N-Phenylphenylimidosulfodithiazolidins.

Schwefelammonium reducirt die Verbindung zu Diphenylsulfoharnstoff. Uebergiesst man die Krystalle des Phenylschwefelkörpers mit alkoholischem Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, so tritt nach einiger Zeit Lösung ein. Das Thiocarbanilid fällt aber, trotz der grossen Concentration der alkoholischen Lösung, nicht aus (wie es bei der Phenyloxybase der Fall ist), sondern kommt erst beim Eindampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade mit viel Schwefel gemengt heraus. Durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird der Diphenylsulfoharnstoff rein vom Schmelzpunkt 150—151° erhalten.

I. 0,1711 g Substanz gaben 0,1791 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S$:		Gefunden: I
S	14,03 %	14,4 %.

Verhalten des N-Phenylphenylimidosulfodithiazolidins gegen alkoholisches Kali.

In der Hoffnung, eine Umlagerung der Verbindung herbeizuführen, habe ich die alkoholische Lösung derselben vorsichtig mit alkoholischem Kali erwärmt. Es trat wohl eine Reaction ein, die aber nicht den erwünschten Verlauf nahm. Der Versuch wurde folgendermaassen angestellt.

1 g des Phenylschwefelkörpers habe ich mit 15 ccm absoluten Alkohols — eine zur Lösung ungenügende Menge

Alkohol — aufgekocht und 3 ccm alkoholischen Kali vorsichtig unter Umschütteln zutropfen lassen. Fast sofort geht die ungelöst gebliebene Substanz in Lösung, die sich dunkelbraun färbt und beim Abkühlen weiss-graue amorphe Flocken ausscheidet. Setzt man nun zu der alkoholischen Lösung stark verdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein Oel ab, welches in der Kälte bald erstarrt. Die schmutziggrauen Krystalle, die mit Schwefel verunreinigt waren, sind in Alkohol, Aether, Chloroform äusserst leicht löslich; in Alkalien lösen sie sich erst, wenn sie längere Zeit von denselben benetzt waren. Zur Reinigung habe ich den Körper in Barytwasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln oder Prismen, die bei 67° weich werden und bei 71—72° schmelzen. Es war hier zu entscheiden zwischen dem Phenylsulfurethan und dem Phenyldithiourethan, deren Schmelzpunkte in engen Grenzen liegen. Die Schwefelbestimmung hat Zahlen ergeben, die auf Phenylsulfurethan stimmen. Bei der trockenen Destillation der Substanz in einem Reagenzglase konnte ich nicht die geringste Spur Mercaptan wahrnehmen, was gegen die Vermuthung, dass Phenyldithiourethan vorliegt, spricht.

I. 0,3398 g Substanz gaben 0,4600 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_9H_{11}NSO$:	Gefunden: I
S	18,78 %	18,60 %.

Versuche mit dem Thiuramdisulfid.

Darstellung des Thiuramdisulfids.

Das Thiuramdisulfid[1]) ist auf verschiedene Weise gewonnen worden. Die bequemste Darstellungsmethode scheint

[1]) Ann. 73, 27; 48, 94; 166, 141.

mir die Oxydation des dithiocarbaminsauren Ammoniaks mit Eisenchlorid zu sein. Da die Vorschrift von Mulder, der zuerst das dithiocarbaminsaure Ammonium erhalten hat, ein wenig veraltet ist, möchte ich hier angeben, wie ich das Salz gewöhnlich dargestellt habe. 50 g 10 % alkoholischen Ammoniaks, verdünnt mit 50 g 96 % Alkohols, wurden in einem Kolben mit 12 g Schwefelkohlenstoff zusammengegossen und der Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es tritt nach einiger Zeit gelinde Erwärmung ein, die Flüssigkeit färbt sich gelb und nach 6—10 Stunden krystallisirt das dithiocarbaminsaure Ammonium in gelben blättrigen Krystallen heraus. Dieselben werden abgesaugt und mit wässerigem Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 55 % der theoretisch berechneten Menge.

Zur Darstellung des Thiuramdisulfids muss man mit stark verdünnten Lösungen arbeiten. 30 g dithiocarbaminsauren Ammoniums habe ich in 1½ l Wasser gelöst, mit 100 ccm verdünnter Salzsäure übersättigt und dann tropfenweise unter gleichzeitigem Umschütteln stark verdünnte Eisenchloridlösung hinzugegeben.

Anfänglich schwärzt sich das Ganze von ausgeschiedenem Schwefeleisen, dessen Bildung überwiegt, wenn die Lösungen nicht genügend verdünnt sind. Man thut daher gut, sich früher durch einen Reagenzglasversuch zu überzeugen, ob die richtigen Bedingungen getroffen sind. Die Schwarzfärbung muss nämlich gleich verschwinden und das Reagenzglas sich mit den flimmernden weissen Blättchen des Thiuramdisulfids füllen.

Im weiteren Verlauf der Reaction verschwindet die Dunkelfärbung immer schneller beim Eintropfen von Eisenchlorid, am Boden des Gefässes sammelt sich immer mehr Thiuramdisulfid, welches meistens in Form winziger, weiss-

grauer Kryställchen ausfällt; die Reaction kann als beendet betrachtet werden, wenn die Lösung die charakteristische Rothfärbung des Rhodaneisens annimmt. Die obenstehende Flüssigkeit wird nun abgegossen, das Thiuramdisulfid abgesaugt und solange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachweisbar ist.

In Wasser, Chloroform, Aether ist das Thiuramdisulfid unlöslich; in heissem Alkohol zwar löslich, wird aber beim Kochen von demselben theilweise zersetzt, weshalb Alkohol sich als Krystallisationsmittel nicht empfiehlt. Ziemlich glatt löst sich das Rohproduct in Aceton, aus dem es durch Chloroform in Form glänzender, weisser Blättchen gefällt werden kann. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht. Gegen 150° wird sie weich und bei 153° zersetzt sie sich.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab Zahlen, die auf die Formel

$$NH_2CS—S—S—CSNH_2$$

stimmen.

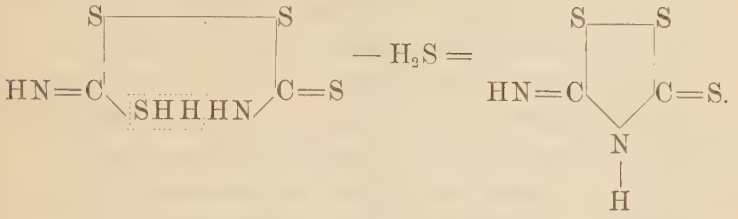
I. 0,2327 g Substanz gaben 0,1144 g Kohlensäure.
- - - 0,0479 - Wasser.

	Berechnet für $C_2H_4N_2S_4$:	Gefunden: I
C	13,00 %	13,40 %
H	2,15 -	2,28 -

Versuche zur Schwefelwasserstoffabspaltung im Thiuramdisulfid.

Die in diesem Capitel behandelten Versuche hatten den Zweck, das Thiuramdisulfid durch eine Schwefelwasserstoffabspaltung, ähnlich wie das s-Diäthylthiuramdisulfid in die Aethylschwefelbase, in die Muttersubstanz der hier beschrie-

benen geschwefelten Verbindungen — in das Imidosulfodithiazolidin überzuführen.



Zunächst wurde eine Schwefelwasserstoffabspaltung mit Phosgen versucht. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Reaction ein; ich versuchte daher die in Benzol suspendirten Krystalle mit Phosgen in Toluollösung auf dem Wasserbade unter Rückfluss 2 Stunden lang zu erwärmen. Nach Abblasen des Phosgens kam neben Schwefel die unveränderte Substanz heraus. Ebenso wenig Erfolg hatte das 3stündige Erhitzen mit Phosgen im Einschlussrohr und das Behandeln der Substanz mit Phosgen in Acetonlösung.

Der Versuch mit Brom wurde folgendermaassen angestellt.

1 g Thiuramdisulfid wurde mit 15 ccm Chloroform übergossen und mit Brom in Chloroform (1 : 1) versetzt. Es tritt schwache Erwärmung ein, die Krystalle färben sich orangeroth und fühlen sich bald fettig an; auf Thon gebracht stellt das Reactionsproduct ein gelbes, schwach rauchendes nach Bromschwefel riechendes Pulver dar, welches von Alkohol unter heftiger Bromwasserstoffsäureentwickelung aufgelöst wird. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich ein Gemisch von Schwefel und Bromammonium aus.

Erhitzt man die Substanz im Schwefelsäurebade auf 145°, so beginnt schon bei 130° Schwefelwasserstoff sich zu entwickeln. Neben unveränderter Substanz wurde aus dem Gemisch Schwefel und Rhodanammonium isolirt.

Ein ganz unerwartetes Resultat lieferte Erwärmen mit Chinolin. Schon beim Hinzusetzen färbte sich dasselbe schwarz; beim gelinden Erwärmen entwichen Ströme von Schwefelwasserstoff und es krystallisirte ein Körper heraus, der bei genauerer Untersuchung sich als rhodanwasserstoffsaures Chinolin erwies. Die Identität desselben wurde durch einen Vergleich mit einem synthetisch durch Auflösen von Chinolin in Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit concentrirter wässeriger Rhodankaliumlösung hergestellten Präparat festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde Ende des Sommersemesters 1892 im chemischen Laboratorium des pharmakologischen Instituts begonnen und im Wintersemester 1893/94 im I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten Dr. Martin Freund für seine mir in zuvorkommendster Weise gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während der Osterferien 1893 arbeitete ich im Laboratorium der Herren Dr. Friedheim und Dr. Rosenheim. Ich erlaube mir, den genannten Herren für ihr gütiges Interesse herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Die Frage, ob die Elemente Aggregate einer und derselben Ursubstanz darstellen, ist durch die Untersuchungen von Stas nicht endgiltig gelöst.

II.

Die Hypothese von der Dissociation der Molecüle in verdünnten Lösungen giebt eine befriedigende Erklärung für den elektrolytischen Vorgang.

III.

Die Mathematik ist ein nothwendiges Hülfsmittel beim Studium der Chemie.

Vita.

Natus sum Gregorius Bachrach in oppido Kowno die IX mensis Decembris anni MDCCCLXIX, patre Israele, matre Rosa e gente Levité, quorum curis perpetuis grato cum animo fruor.

Fidei addictus sum mosaicae. Primordiis litterarum domi imbutus, puer novem annorum gymnasium urbis natalis inii, quod per novem annos frequentavi. Postquam ab anni MDCCCLXXXVII autumno per octo semestria Polytechnicum Berolinense frequentavi, numero civium almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis anno MDCCCLXXXXI adscriptus sum, ubi per quinque semestria me studiis philosophicis, physicis, praecipue chemicis dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi: Dilthey, Fischer, Freund, Hartmann, Herzfeld, Hirschwald, Hörmann, Jurisch, v. Knorre, Koch, Kundt, Liebreich, Liebermann, Paalzow, Rüdorff, Vogel, Witt.

Exercitationibus in laboratoriis physicis et chemicis virorum praeclarissimorum: Fischer, Kundt, Liebermann, Liebreich, Philipp, Rüdorff interfui.

Quibus viris optime de me meritis gratias maximas ago semperque habebo.